

块状金属玻璃形成能力的 研究与进展

黄东亚¹, 陈晓虎¹, 陈晓闽¹, 吕俊¹, 刘兴军²

(1. 华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

(2. 厦门大学材料系, 福建 厦门 361000)

摘要: 大尺寸块状非晶合金的制备和形成能力的表征是目前非晶态合金研究的热点。介绍了科研人员在 Inoue 经验理论的指导下发现的判定块状金属玻璃形成能力的方法: 用合金摩尔熔化热判定金属玻璃形成能力; 由液相稳定性和抗晶化能力判定金属玻璃形成能力; 由于物理参数研究金属玻璃形成能力。探讨了热力学、动力学和合金液体微观结构 3 个因素对金属玻璃形成能力的影响。最后指出, 块状金属玻璃形成能力的研究是一个比较复杂的问题, 应该在积累更多经验的同时致力于研究出一套严谨的理论。

关键词: 块状金属玻璃; 非晶合金形成能力; 微观结构

中图分类号: TG141

文献标识码: A

文章编号: 1008-5939(2006)02-001-05

1 引言

非晶态合金具有高的强度、硬度、耐磨性、耐腐蚀性、超塑性及较好的软磁性等良好的性能。传统的非晶态金属材料的制备只限于制造二维的丝带或条带, 尺寸极限极大地限制了金属玻璃的应用。为了使金属玻璃有更广泛的用途, 人们正致力于形成大块非晶态金属的研究。因此, 大块金属玻璃的形成能力就成为人们关注的焦点。关于块状金属玻璃的形成能力, 国内外学者从各方面进行研究, 不过目前主要还是通过实验方法总结出一些经验规律, 还没有严格的数学和物理模型来表征其形成能力, 主要是从热力学、物理化学以及微观结构等方面来分析金属玻璃的形成能力及形成动力学。

2 金属玻璃形成能力的表征

Inoue^[1]提出了合金体系形成金属玻璃的能力与约化玻璃转变温度 T_{rg} ($T_{rg}=T_g/T_m$, T_g 为起始玻璃转化温度, T_m 为金属玻璃熔化温度) 和过冷液相区 ΔT_x 两个重要参量的定性关系, T_{rg} 和 ΔT_x 越大, 形成能力越强。他总结出 3 条经验规律: 合金体系的化学组元多于 3 种; 合金体系主要元素原子尺寸差的比值大于 12%; 体系组成的主要元素间具有负的混合热。Fe 基^[2]、Al 基^[3,4]、Cu 基^[5]、Ti 基^[6]、Pd 基^[7,8] 等可形成块状金属玻璃的合金体系都符合此原则。

Inoue 的经验理论指导下, 科研人员在研究过程中又发现了一些行之有效的理论和方法, 来判断块状金属玻璃形成能力。

收稿日期: 2006-01-05

基金项目: 福建省科技项目计划(20021018); 福建省自然科学基金资助项目(E0310021)

作者简介: 黄东亚, 男, 1979 年生, 硕士研究生, 华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021, 电话: 13599168299,

E-mail: hdy@hqu.edu.cn

2.1 用合金的摩尔熔化热判定金属玻璃形成能力

用加和性原理计算了现有块状金属玻璃(BMG)合金的摩尔熔化热 H_{mg} , 依据结晶动力学理论用 H_{mg} 对合金系的金属玻璃形成能力(GFA)及其稳定性(CPS)进行了判定, 结果与 Inoue 的分类^[9]吻合较好。由公式 $CPS = -(H_{mg}/9)(10\ln T_{ig} + 9)$ ^[10]可以快速评判合金的 GFA 及其稳定性。 H_{mg} 值越大, CPS 值越大, 表明这种非晶越有提高玻璃尺寸的能力。显然, H_{mg} 是影响 CPS 值大小的主要因素, 所以用它来判断金属玻璃形成能力很方便。表 1 给出了 BMG 合金系的 Z_{max} , R_c , T_{ig} , H_{mg} , CPS。图 1 给出了不同非晶态合金的临界冷却速率和最大尺寸同约化玻璃温度的关系。从表 1^[10]给出的结果可以看出, 各合金系的 GFA 及

表 1 BMG 合金系的 Z_{max} 和 R_c 的平均变化及形成稳定性(CPS)

Table 1 Samples maximum size(Z_{max}), critical cooling rate(R_c) and average forming stability(CPS) etc. correlative parameters for BMG alloy system

合金系	Z_{max}	R_c	T_{ig}	H_{mg}	CPS
Pd 基	5.162 5	3.446 3	0.592 6	18 976.07	7 724.55
Zr 基	1.412 7	4.659 7	0.567 7	18 926.14	6 845.11
La 基	1.272 7	1.284 1	0.535	13 096.72	3 984.89
Mg 基	1.486 5	1.948 1	0.561 3	10 400.23	3 722.48
Nd 基	1.153 8	1.000	0.589	9 803.71	4 027.70

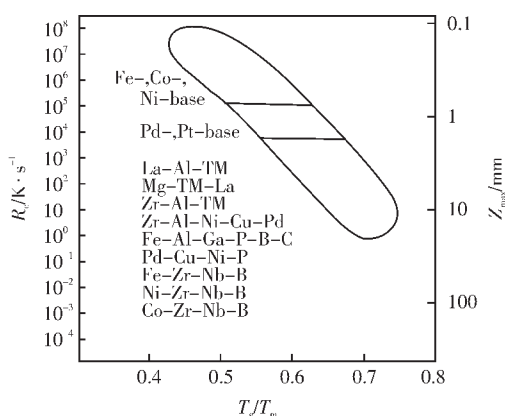


图 1 大块非晶合金约化玻璃温度对临界冷却速率及最大尺寸的影响

Fig.1 Relationship between the critical cooling rate(R_c), maximum sample thickness(Z_{max}) and reduced glass transition temperature(T_g/T_m) for bulk amorphous alloys

CPS 的判定结果与图 1^[9]所示的结果是相符合的。CPS 值的大小依次为 Pd 基>Zr 基>Nd 基>La 基>Mg 基。因此其金属玻璃形成能力也是按此顺序变化的。另外从合金系的 Z_{max} 和 R_c 来看, 也是与由 CPS 所得结果基本相符。所以可以说用 CPS 来判定块状玻璃形成能力是一个很好的依据。

2.2 由液相稳定性和抗晶化能力判定金属玻璃形成能力

非晶态的形成是一个液相与晶化竞争的过程, 从这个角度讲, 研究 GFA 应该着眼于液相稳定性和抗晶化能力两方面。Z.P.Lu 和 C.T.Liu 通过对 TTT(时间-温度-相变)图的研究, 提出了用 $0.5(T_l + T_g)$ 来表征液相稳定性大小的观点^[11]。当 $0.5(T_l + T_g)$ 值越低, 液相稳定性越好, 此值越高, 液相稳定性越差。通过对 Zr 基和 Pd 基合金研究可以证实, 这种分析是正确的。用 T_x 来表征相同液相稳定性时的抗晶化能力。图 2 给出的 TTT 图^[11]示出了在持续加热条件下, 具有相近液相温度和玻璃转化温度的 2 种液体起始晶化温度的关系, 起始晶化温度较高的 b 液体不但起始晶化时间较长, 而且具有较低的冷却速率。因此 T_x 值越大, 抗晶化能力越强, GFA 越高。

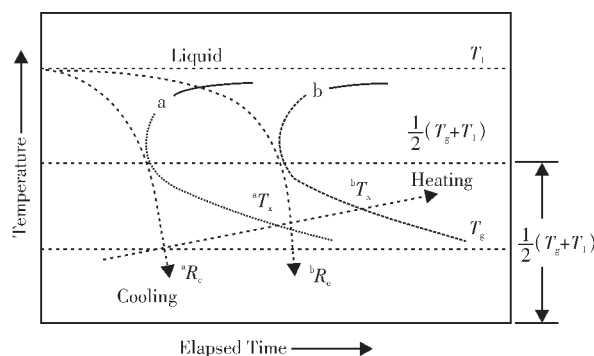


图 2 不同液体起始晶化温度和冷却速率在时间-温度-相变图中的关系^[11]

Fig.2 The relation of starting crystallizing temperature T_x and cooling rate for different liquids in the schematic time-temperature-transformation curves

Z.P.Lu 和 C.T.Liu 在通过对上述液相稳定性和抗晶化能力研究之后, 得出了一个重要的公式: $T_x = (T_g + T_l)$ ^[11], 通过参数 T_x 来对块状非晶态合金形成能



力进行判断,在实验中已经得到了很好的验证。和块状金属玻璃 GFA 表现出稳定的关系,为各种材料的金属玻璃形成能力提供证明。另外,只需通过 DSC 即可很容易确定,它可以对预测金属玻璃形成起到一个有力的指导作用。

2.3 由物理参数研究金属玻璃形成能力

将整个非晶合金系作为研究对象,将其原子半径差(δ)、摩尔原子电负性差(χ)、热扩散率(D)以及混合熵(S_{mix})、熔点与熔化焓之比 T_m/H_m 作为参数,将它们的乘积 ($\delta \cdot \chi \cdot S_{mix} \cdot T_m/H_m$)^[12] 记作 Φ 。以临界冷却速率(R_c)、最大尺寸(Z_{max})、 Z_{max}/R_c 作为金属玻璃形成能力的目标值,来判定非晶金属的形成能力。表 2 为 Φ 最佳值范围与 R_c 、 Z_{max} 、 Z_{max}/R_c 的对应关系。

表 2 Φ 最佳值范围与 R_c 、 Z_{max} 、 Z_{max}/R_c 的对应关系

Table 2 The best value range of Φ and corresponding relation of R_c 、 Z_{max} 、 Z_{max}/R_c

目标值	Φ 最佳范围	符合金属基
R_c	0.020 ~0.175	Zr 基、部分 La 基、Mg 基、Pd 基、Nd 基、Cu 基
Z_{max}	0.047 ~0.150	Zr 基、部分 La 基、Mg 基、Pd 基、Nd 基、Cu 基
Z_{max}/R_c	0.030 ~0.150	Zr 基、部分 La 基、Mg 基、Pd 基、Nd 基、Cu 基

由表 2 可以看出,当以 R_c 作为合金非晶形成能力目标时, Φ 的最佳范围是 0.020 ~0.175,所有的 Zr 基、部分 La 基、Mg 基、Pd 基、Nd 基和 Cu 基合金都在此区域;当以 Z_{max} 为合金非晶形成能力的目标时,

Φ 的最佳范围是 0.047 ~0.150,所有 Zr 基、部分 La 基、Mg 基、Pd 基、Nd 基、Cu 基合金落入此区域;以 Z_{max}/R_c 为合金非晶形成能力的目标时, Φ 的最佳范围是 0.030 ~0.150,所有 Zr 基、部分 La 基、Mg 基、Pd 基、Nd 基和 Cu 基合金落入此区域。综合的 Φ 值最佳范围为 0.047 ~0.150。 Φ 值所表征的结果表明,可以作为一个表征合金玻璃形成能力的参数。

用加权平均原则计算合金原子半径差比率(δ)、原子电负性差比率(χ)以及化学键离子率(ν)^[13]对 Pd 基、Zr 基、Mg 基以及 La 基的 BMG 的非晶形成能力进行评估。以大块金属玻璃形成的临界冷却速率 R_c 作为合金 GFA 的评价参量。通过科学的计算和严格的证明,得出 4 种 BMG 的这 3 个参数与 R_c 的关

系不是线性关系,而是抛物线关系,因此有最佳值存在。Pd-Cu-Si 系和 Mg-Ni-Nd 系的 3 个参数都处在最大位置,因而其玻璃形成能力最差。与之相比,Pd-Ni-Cu-P 和 Pd-Ni-P 系则在中间,在此 4 个体系中有最好的形成能力,其各个组元的原子百分含量、 δ 以及 χ 这三者之间比例比较和谐,其团簇分子数量、分子构型以及小原子填充效应等方面的搭配是最好的。在已经有的合金体系中调整成分比例或者添加其它元素(例如 Nb, Fe, B, Si 等)以改变 δ , χ , ν , 由此来改变它们的非晶形成能力的研究工作已经有很多例子^[14, 16]。因此,一个 BMG 体系的非晶形成能力如何,可以综合考察和比较这 3 个参数,来判定它们的 GFA。

3 金属玻璃形成能力的影响因素

3.1 热力学影响

熔体的晶化和玻璃化过程都是自发的自由能降低的过程,由于非晶态金属处于亚稳定态,在大多情况下,更趋于结晶。因此,要抑制液相的形核、结晶过程,使合金在液相转变为晶相时 Gibbs 自由能差 G_{l-x} 越小,金属玻璃的析出越有利。由热力学可知,液相结晶时的驱动力,即自由能变化为:

$$G_{l-x}(T) = H_{l-x}(T) - T S_{l-x} \quad (1)$$

式中: G_{l-x} 为液相转变晶相自由能差; H_{l-x} 为液相转变晶相的焓差; S_{l-x} 为液相转变晶相的熵差。

在熔点附近以下温度时可以用 Turnbull^[16] 近似式:

$$G_{l-x}(T) = H_f - T S_f = (T_f - T) S_f \quad (2)$$

式中: T_f 为液相与晶相自由能相等时的温度, H_f 和 S_f 分别为 T_f 时的熔化焓变和熔化熵变。

由(2)式可以得出,液体过冷时, S_f 越小,相变动力 G_{l-x} 就越小,相应合金液体的 GFA 就越高。

3.2 动力学影响

粘度是动力学中影响金属玻璃形成能力的一个重要参数。假设过冷液相发生均质形核,形核率(I)和长大速率(μ)分别为^[16]:

$$I = (10^{30}) \cdot \exp[-(ba^3)/T_r(T_r)] \quad (4)$$

$$\mu = (10^{21}) \cdot [1 - \exp(-T_r/T_r)] \quad (5)$$

式中: $T_r = T/T_m$ 为比温度; $T_r = 1 - T_r$ 为比过冷度; f 为固相表面上有利于原子沉积的位置分数; $b = 16/f^3$ 为晶核的几何因子; η 为粘滞系数; $a = (N_0 V)^{1/3} / H_f$ 为比表面张力, $H_f = S_f/R$ 为熔化熵, N_0 为阿佛加德罗常数, R 为气体常数, V 为原子体积; σ 为液固界面能。

由式(4)和(5)可得,液体的粘度系数是影响结晶晶核和晶体长大速率一个非常关键的动力学参数。随着 T_r 增大, I 和 μ 减小,从动力学角度看更有利于 GFA 的提高。

3.3 合金液体微观结构的影响

非晶态金属结构的无序性使其结构更加趋于复杂,给相应的研究工作带来了很大的困难,现阶段还没有找到一个理想的物理或数学模型来描述或表征非晶金属的结构。大块非晶合金形成前液体中存在的微观结构有短程序、化学短程序和拓扑短程序^[17],其组成原子大小不一,组元有较大差别,因此有较大的负混合热。这些因素都会对块状金属玻璃形成产生重要影响。以短程有序结构为例,根据近代物理的研究成果^[18],非晶态是具有长程无序而短程有序结构,这种有序结构由 Bernal 空洞或 Voronoi 多面体组成,当原子半径差大到一定程度,半径较小的原子将主动填入空洞或多面体中,原子之间同时具有吸引力和排斥力,小原子与顶点原子之间的吸引力大于排斥力,使空洞或多面体之间的扩散通道变宽,由于原子通道变大,降低了原子扩散势垒,不利于非晶的形成;当原子半径差小到一定程度,原子的填充作用变得很弱,原子的扩散变得困难,此时随着原子之间所形成的空洞或多面体数量大大增加而使得原子的扩散通道增加,因而降低了原子的扩散势垒,也不利于非晶的形成;只有当原子半径差恰当时,才能有较大的原子扩散势垒,有利于非晶的形成。另外,块状金属玻璃形成合金在熔点和过冷时都有小的自由体积,大小不一的原子按照最佳的比例形成自由体积最小的密堆拓扑结构时,原子的协调跳跃的阻力

大,原子激活能大,不利于组成元素进行长程原子重排,有利于 GFA 的提高,当不同种类的原子以适当比例组合时,大块形成非晶合金的玻璃相与晶相的基态能之差缩小也有利于玻璃相的形成。

总的来说,形成化学短程序和拓扑短程序,化学键数目的增多,较小的自由体积使得液体在剪切流动时的阻力增大,且粘度随温度的降低而快速增大,造成了大块非晶形成合金液体很好的 GFA。

4 结 语

块状金属玻璃形成能力的研究是一个比较复杂的问题。现在大部分金属玻璃还限制在毫米级尺寸,使其应用范围难以扩展。目前,很多手段和表征参数不具有全面性,需要综合考虑。在掌握简单的 GFA 表征参数时,还有很多的表征方法和经验需要总结。

研究判定块状非晶态金属形成能力不但需要积累更多的经验,而且需要掌握一定的理论。因此,应该在总结经验的同时,致力于研究出一套严谨的理论,能够在通过材料计算等各种方法表征大块非晶合金形成能力方面取得更多的突破。

参考文献 References

- [1] Inoue A. Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys[J]. Acta Mater, 2000, 48: 279~281
- [2] Shen T D, Schwarz R B. Bulk Ferromagnetic Glasses in the Fe-Ni-P-B System[J]. Acta Mater, 2000, 49: 837~840
- [3] Inoue A, Dchiai T, Hortio Y, et al. Formation and Mechanical Properties of Amorphous Al-Ni-Nd Alloys[J]. Mater Sci Eng, 1994, 649: 179~180
- [4] Inoue A. Amorphous Nanoquasicrystalline and Nanocrystalline Alloys in Al-Based Systems[J]. Prog Mater Sci, 1998, 43: 365~368
- [5] Lin X H, Johnson W L. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni Bulk Metallic Glasses[J]. J Appl Phys, 1995, 78: 6 517~6 521
- [6] Zhang, Inoue A. Thermal and Mechanical Properties of Ti-Ni-Cu-Sn Amorphous Alloys with A Wide Supercooled Liquid Region before Crystallization[J]. Mater Trans JIM,

- 1998, 39: 1 001~1 003
- [7] Inoue A, Nishiyama N, Kimura H. Preparation and Thermal Stability of Bulk Amorphous $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ Alloy Cylinder of 72 mm in Diameter [J]. Mater Trans JIM, 1997, 38: 179~179
- [8] Inoue A, Aoki T, Kimura H. Effect of B Addition on Extension of Supercooled Liquid Region before Crystallization in Pd-Cu-Si Amorphous Alloys [J]. Mater Trans JIM, 1997, 38: 175~179
- [9] Zhang Y, Zhao D Q, Pan M X, et al. Glass Forming Properties of Zr_2 Based Bulk Metallic Alloys [J]. J Non-cryst Solids, 2003, 315(1-2): 206~210
- [10] Cai Anhui (蔡安辉), Pan Ye (潘冶), Sun Guoxiong (孙国雄), et al. 基于动力学得大块金属玻璃形成能力研究 [J]. Engineering Science (中国工程科学), 2004, 6(1): 68~73
- [11] Lu Z P, Liu C T. A New Approach to Understanding and Measuring Glass Formation in Bulk Amorphous Materials [J]. Intermetallics, 2004(12): 1 035~1 043
- [12] Cai Anhui (蔡安辉), Pan Ye (潘冶), Sun Guoxiong (孙国雄). 大块金属玻璃非晶形成能力参数表征探讨 [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys (特种铸造及有色合金), 2004(2): 19~29
- [13] Cai Anhui (蔡安辉), Pan Ye (潘冶), Sun Guoxiong (孙国雄). 化学键参数和原子半径差与 BMG 合金的 GFA 关系 [J]. Engineering Science (中国工程科学), 2004, 6(7): 81~87
- [14] Zhang Haifeng (张海峰), Ding Bingzhe (丁炳哲), Hu Zhuangqi (胡壮麒). 块状金属玻璃研究与进展 [J]. Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 2001, 37(11): 1 131~1 141
- [15] Bush R, Masumoto T. Thermodynamics of $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$, $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ and $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}\text{Nb}_5$ Bulk Metallic Glass Forming Alloys [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87(10): 7 242~7 246
- [16] Zheng Zhaobo (郑兆勃). Theory of the Amorphous Material in the Solid State (非晶固态材料导论) [M]. Beijing: Science Press, 1987, 142~152
- [17] Hirano T, Kato H, Matsuo A, et al. Synthesis and Mechanical Properties of $\text{Zr}_{56}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ Bulk Glass Composites Containing ZrC Particles Formed by the In-Situ Reaction [J]. Mater Trans JIM, 2000, 41: 1 454~1 457
- [18] Bai Daosheng (戴道生), Han Ruqi (韩汝琪). Amorphous Physics (非晶态物理) [M]. Beijing: Publishing House of Electric Industry, 1989. 14~56

Research Progress of Bulk Metallic Glass Forming Ability

Huang Dongya¹, Chen Xiaohu¹, Chen Xiaomin¹, Lu Jun¹, Liu Xingjun²

(1. Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

(2. Huaqiao University, Xiamen 361000, China)

Abstract: The characterization of preparation and forming ability for bulk amorphous alloy in large size is a present popular research. The methods of determining the bulk metallic glass forming ability (GFA), which is found by researchers under the guide of experimental theory by Inoue, were introduced: by the mole heat of alloy melt; by stability of liquid phase and anti-crystallizing ability; by means of physical and chemical parameters to research the GFA. Also the effects of thermodynamics, dynamics, and microstructure of alloy melt on the GFA were discussed. Finally, it is pointed out that research for bulk metallic GFA is a complex program, accumulating more experience should be simultaneous with studying out a series of strict theory.

Keywords: bulk metallic glass; amorphous alloys forming ability; microcosmic structure

Biography: Huang Dongya, Candidate for Master, College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, P.R. China, Tel: 0086-013599168299, E-mail: hdy@hqu.edu.cn